

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012795

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl. C08G 65/40
C08J 5/00
// C08L 71:08

(21)Application number : 2002-113686 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.2002 (72)Inventor : KITAMURA KOTA
TACHIMORI HIROSHI
SAKAGUCHI YOSHIMITSU
HAMAMOTO SHIRO
NAKAO JUNKO
TAKASE SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001126196 Priority date : 24.04.2001 Priority country : JP

(54) ION-CONDUCTIVE AROMATIC POLYETHER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high molecular material useful as a high molecular electrolyte excellent not only in processability and ion-conductivity, but also in endurance stability by introducing an acidic group or another substituent into an aromatic polyether having excellent heat resistance, mechanical properties, and the like.

SOLUTION: A substantially equimolar mixture of a divalent phenol and a dihalogenobenzenoid compound is polymerized in an organic high-polar solvent by using a carbonate salt and/or a bicarbonate salt of an alkali metal in such an amount that the alkali metal atom exists in an amount larger than the equivalent of existing phenolic hydroxy groups to obtain an aromatic polyether. The aromatic polyether has an acidic group or another substituent at an ortho position of the ether bond in an amount of ≥ 0.1 equivalent based on the ether bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Translation of scope of claims

Japan Laid-open Patent Application No. 2003-12795

[Scope of Claims]

[Claim 1]

In an aromatic polyether obtained by polymerizing a equimolar mixture of a divalent phenol and a dihalogenobenzenoid compound using a carbonate and/or bicarbonate of alkali metal in a highly polar organic solvent, the aromatic polyether characterized in that have an acid group or a substituting group other than the acid group at ortho position in the amount of 0.1 equivalent or more based on the ether bond.

[Claim 2]

The aromatic polyether according to claim 1 wherein the acid group is at least one selected from sulfonic acid group, phosphonic acid group and carboxylic acid group.

[Claim 3]

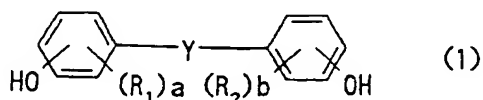
The aromatic polyether according to claim 1 or 2 wherein the substituting group other than the acid group is at least one selected from electron-donating groups such as an alkyl group, an alkoxy group, an amino group and a halogen group.

[Claim 4]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 3 wherein the substituting group other than the acid group is at least one selected from electron-donating groups such as a nitro group and a cyano group.

[Claim 5]

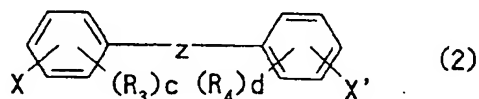
The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 4 wherein the divalent phenol is the compound represented by formula (1)



(In the formula, Y represents an alkylene group or alkylidene group having 1 to 5 carbon atoms, cycloalkylene group or cycloalkylidene group having 5 to 15 carbon atoms, -O-, -CO-, -SO₂-, -S- or direct bond between benzene rings, R¹ and R² are equal or different each other and represent a group selected from -CH₃, -CH(CH₃)₂, -OCH₃ and OC₂H₅, and a and b represent an integer of 0 to 4.)

[Claim 6]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 5 wherein the dihalogenobenzenoid compound is the compound represented by formula (2)



(In the formula, X and X' are equal or different each other and in ortho position or para position against Z, and represent a halogen, Z represent -SO₂- or -CO-, and R³ and R⁴ are equal or different each other and represent a group selected from the group consisting of an acid group such as sulfonic acid group, phosphonic acid group, carboxylic acid and its salt, an electron-donating group such as an alkyl group, an alkoxyl group, an amino group and a halogen group and an electron attractive group such as amino group and cyano group, and c and d represent an integer of 0 to 4.)

[Claim 7]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 6 wherein at least one of the dihalogenobenzenoid compound has a acid group such as sulfonic acid group, phosphonic acid group, carboxylic acid and its salt as the substituting group.

[Claim 8]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 7 wherein intrinsic viscosity in NMP solution of the

concentration of 0.5 g/dl is 0.1 to 2.0.

[Claim 9]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 8 wherein the glass transition temperature is 200°C or more.

[Claim 10]

The aromatic polyether according to any one of claims 1 to 9 wherein ion exchange equivalent is 0.1 to 2.5 mmol/g polyether.

[Claim 11]

A fabricated article comprising as main component the aromatic polyether defined in any one of claims 1 to 10.

[Claim 12]

A membrane comprising as main component the compound defined in any one of claims 1 to 11.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-12795

(P 2003-12795A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003. 1. 15)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 G 65/40		C 0 8 G 65/40	4F071
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00 C E Z	4J005
// C 0 8 L 71:08		C 0 8 L 71:08	

審査請求 未請求 請求項の数 1 2

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-113686 (P2002-113686)

(22) 出願日 平成14年4月16日 (2002. 4. 16)

(31) 優先権主張番号 特願2001-126196 (P2001-126196)

(32) 優先日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 北村 幸太
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 館盛 寛
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 坂口 佳充
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性芳香族ポリエーテル

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、機械特性など優れた性質を持つ芳香族ポリエーテルに酸性基及びそれ以外の置換基を導入することにより、加工性、イオン伝導性だけでなく耐久安定性にも優れた高分子電解質となりうる高分子材料を得る。

【解決手段】 2価フェノールとジハロゲンベンゼノイド化合物との実質的な等モル混合物を、存在するフェノール性水酸基の当量以上のアルカリ金属原子が存在するような量のアルカリ金属の炭酸塩及び／又は重炭酸塩を用い、有機高極性溶媒中で重合して得られる芳香族ポリエーテルにおいて、エーテル結合のオルト位にエーテル結合に対して0.1当量以上の酸性基およびそれ以外の置換基を有することを特徴とする芳香族ポリエーテルである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 価フェノールとジハロゲノベンゼノイド化合物との実質的な等モル混合物を、アルカリ金属の炭酸塩及び／又は重炭酸塩を用い、有機高極性溶媒中で重合して得られる芳香族ポリエーテルにおいて、エーテル結合のオルト位にエーテル結合に対して 0.1 当量以上の酸性基およびそれ以外の置換基を有することを特徴とする芳香族ポリエーテル。

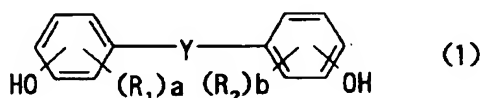
【請求項 2】 酸性基がスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基などのうちの少なくとも 1 種類以上からなる請求項 1 に記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 3】 酸性基以外の置換基がアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン基などの電子供与性基のうちの少なくとも 1 種類以上からなる請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 4】 酸性基以外の置換基がニトロ基、シアノ基などの電子吸引性基のうちの少なくとも 1 種類以上からなる請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 5】 2 価フェノールが一般式 (1)

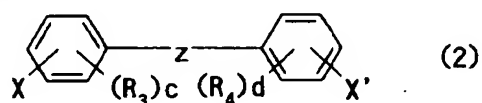
【化 1】



(式中、Y は 1 ～ 5 個の炭素原子を有するアルキレン基若しくはアルキリデン基、5 ～ 15 個の炭素原子を有するシクロアルキレン基若しくはシクロアルキリデン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ のいずれかの基又はベンゼン環が直接結合していることを表し、 R_1 、 R_2 は $-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ の基の中から選ばれ、 R_1 と R_2 は同一でも異なってもよく、a、b は 0 ～ 4 の整数を表す。) で示される化合物である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 6】 ジハロゲノベンゼノイド化合物が一般式 (2)

【化 2】



(式中、X、X' はハロゲン原子で同一でも異なってもよく、Z に対してオルト位またはパラ位にあり、Z は $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表し、 R_3 、 R_4 はスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基などの酸性基及び／又はそれらの塩、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン基などの電子供与性基、ニトロ基、シアノ基などの電子吸引性基の中から選ばれ、 R_3 と R_4 は同一でも異なってもよく、c、d は 0 ～ 4 の整数を表

す。) で示される化合物である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 7】 ジハロゲノベンゼノイド化合物の少なくとも 1 種類が置換基としてスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基などの酸性基及び／又はそれらの塩を有する化合物である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 8】 濃度が 0.5 g/dl の NMP 溶液での対数粘度が 0.1 ～ 2.0 である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 9】 ガラス転移温度が 200℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 10】 イオン交換当量が芳香族ポリエーテル 1 g 当たり 0.1 mmol 以上 2.5 mmol 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の化合物を主成分とすることを特徴とする成形物

【請求項 12】 請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の化合物を主成分とすることを特徴とする膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐熱性が改良されたイオン伝導性芳香族ポリエーテルに関する。

【0002】

【従来の技術】 液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を挙げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100℃ を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として 80℃ 付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるのが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】 このような欠点を克服するため、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。例えば、ポリアリールエーテルスルホン酸をスルホン化したもの (Journal of Membrane Science, 83, 211 (1993))、ポリエーテルエーテルケトンにスルホ

ン化したもの（特開平6-93114号公報）、スルホン化ポリスチレン等である。しかしながら、ポリマーを原料として芳香環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

【0004】これらに対し、スルホン酸を含有したポリエーテルを3, 3'-ジスルホン酸-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンジナトリウム塩と4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンと4, 4'-ビフェノールから合成する方法が、WangらによってPolymer Preprints, 41 (1), 237 (2000) に報告されている。この報告で述べられているポリマーは、熱的に安定であるとしているが、室温での含水率が55%と高く、乾燥と湿潤を繰り返す燃料電池用電解質膜として使用するには安定性が十分であるとは言えない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、機械特性など優れた性質を持つ芳香族ポリエーテルに酸性基及びそれ以外の置換基を導入することにより、加工性、イオン伝導性だけでなく耐久安定性にも優れた高分子電解質となりうる高分子材料を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸性基を含有して一定レベル以上のイオン伝導性を有するとともに、エーテル結合のオルト位に置換基を有する特定の芳香族ポリエーテルにおいて、優れた加工性、耐久性を示す高分子電解質を得るに至った。

【0007】すなわち本発明は、2価フェノールとジハロゲノベンゼノイド化合物との実質的な等モル混合物を、存在するフェノール性水酸基の当量以上のアルカリ金属原子が存在するような量のアルカリ金属の炭酸塩及び／又は重炭酸塩を用い、有機高極性溶媒中で重合して得られる芳香族ポリエーテルにおいて、エーテル結合のオルト位にエーテル結合に対して0.1当量以上の酸性基およびそれ以外の置換基を有することを特徴とする芳香族ポリエーテルである。また、本発明はこれらの化合物を主成分とすることを特徴とする成形物であり、繊維、フィルム、シート状物などに加工することができ、特に膜にすることにより、特に効果的な性能が発揮される。

【0008】

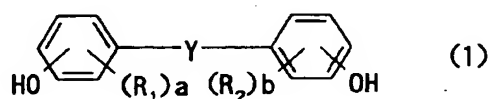
【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明でいうイオン伝導性芳香族ポリエーテルとは、2価フェノールとジハロゲノベンゼノイド化合物との実質的な等モル混合物（但し、前記ジハロゲノベンゼノイド化合物はそのハロゲン原子がそれに対しオルト位またはパラ位に結合した-SO₂-又は-CO-で活性

化されているものである。）を、アルカリ金属の炭酸塩及び／又は重炭酸塩を用い、有機高極性溶媒中で重合して得られる芳香族ポリエーテルにおいて、エーテル結合のオルト位にエーテル結合に対して0.1当量以上の酸性基およびそれ以外の置換基を有することを特徴とする芳香族ポリエーテルである。電解質として優れた特性を示すためには、酸性基の量はエーテル結合に対して0.1当量以上であればよいが、0.3当量以上であることが好ましく、0.5当量以上であることがさらに好ましい。優れた耐久性を発現させるためには、それ以外の置換基の量はエーテル結合に対して0.1当量以上であればよいが、0.3当量以上であることが好ましく、0.5当量以上であることがさらに好ましく、1.0当量以上であることが特に好ましい。

【0009】本発明で用いられる2価フェノールとしては一般式（1）で示されるビスフェノール類が挙げられる。

【0010】

【化3】

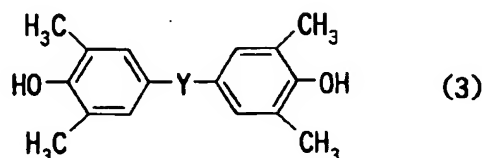


（式中、Yは1～5個の炭素原子を有するアルキレン基若しくはアルキリデン基、5～15個の炭素原子を有するシクロアルキレン基若しくはシクロアルキリデン基、-O-、-CO-、-SO₂-、-S-のいずれかの基又はベンゼン環が直接結合していることを表し、R₁、R₂は-CH₃、-CH(CH₃)₂、-OCH₃、-OC₂H₅の基の中から選ばれ、R₁とR₂は同一でも異なってもよく、a、bは0～4の整数を表す。）

【0011】この2価フェノールの好ましい例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシペンゾフェノン、2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、及びこれら2価フェノールにおける水酸基のオルト位のメチル、イソプロピル、メトキシ、エトキシ置換体などが挙げられる。中でも一般式（3）で示される構造の化合物が特に好ましい。

【0012】

【化4】



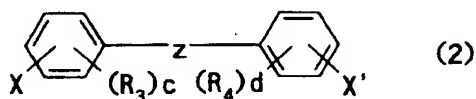
(式中、Yは前記と同じである。)

【0013】さらに好ましい化合物としては、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルピフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3, 5, 5'-テトラメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3, 5, 5'-テトラメチルピフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3, 5, 5'-テトラメチルベンゾフェノン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)フルオレンを挙げることができる。

【0014】本発明で用いられるジハロゲノベンゼノイド化合物としては、一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

【0015】

【化5】

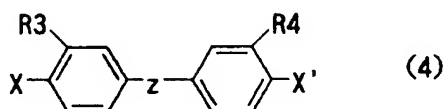


(式中、X、X'はハロゲン原子で同一でも異なってもよく、Zに対してオルト位またはパラ位にあり、Zは-SO₂-又は-CO-を表し、R₃、R₄はスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基などの酸性基及び/又はそれらの塩、アルキル基、アルコキシル基、アミノ基、ハロゲン基などの電子供与性基、ニトロ基、シアノ基などの電子吸引性基の中から選ばれ、R₃とR₄は同一でも異なってもよく、c、dは0~4の整数を表す。)

【0016】このジハロゲノベンゼノイド化合物の好ましい例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、及びこれらのジハロゲノベンゼノイド化合物における4位のハロゲンに対するオルト位のスルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、アルキル、アルコキシル、アミノ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などが挙げられる。中でも一般式(4)で示される構造の化合物が特に好ましい。

【0017】

【化6】



(式中、X、X'、Zは前記と同じである。)

【0018】さらに好ましい化合物として、4, 4'-ジクロロ-3, 3'-ジスルホジフェニルスルホン2ナ

トリウム塩、4, 4'-ジクロロ-3, 3'-ジスルホベンゾフェノン2ナトリウム塩、3, 3', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロ-3, 3'-ジニトロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロ-3, 3'-ジニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ジスルホジフェニルスルホン2ナトリウム塩、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ジスルホベンゾフェノン2ナトリウム塩、3, 3', 4, 4'-テトラフルオロジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ジニトロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ジニトロベンゾフェノンを挙げることができる。

【0019】本発明において用いられるジハロゲノベンゼノイド化合物の使用量は、2価フェノールに対してほぼ等モルとなる量であり、具体的には90~110モル%の範囲内で使用するのが好ましい。より高分子量のポリマーを得るためには98~105モル%の範囲内で使用するのが好ましい。

【0020】有機高極性溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン

(1, 1-ジオキソチラン)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0021】アルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩としては、好ましくは炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたはそれらの重炭酸塩である。アルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩の使用量は、存在するフェノール基1個に対して少なくとも1個のアルカリ金属原子が存在するような量であるが、好ましくは0.5~2.5モル%過剰のアルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩を用いる。これよりも多量のアルカリ金属炭酸塩または重炭酸塩の使用は生成ポリマーの開裂もしくは分解を生じ、一方、少なすぎると低分子量の生成物しか得られないので好ましくない。

【0022】重合反応温度は、使用する単量体及び溶媒の性質により異なるが、80~400℃、好ましくは100~350℃である。反応温度が低い場合は、目的とする重合反応はほとんど進行せず、必要とする分子量の重合体を得ることは困難である。一方、上記の範囲より反応温度が高い場合は、目的とする重合反応以外の副反応が無視できなくなり得られる重合体の着色も著しくなる。反応は、一定の温度で実施しても良いし、温度を徐々に変化させるか、又は温度を段階的に変化させても良い。

【0023】重合反応に要する時間は、反応原料の種類、重合反応の形式、反応温度などにより大幅に変化するが、通常は1~24時間の範囲であり、好ましくは2

～12時間の範囲で実施される。

【0024】重合反応は、アルカリ炭酸塩または重炭酸塩とフェノールの反応によって炭酸塩または重炭酸塩が分解し、炭酸ガスと水とを生成するが、この生成水を除去し、さらに高温反応に際し、フェノール又は生成した重合体が酸化により着色されるのを防ぐために、若干の不活性ガス気流下で行うことが望ましい。生成水の除去は公知の方法を用いることができる。トルエン、ベンゼン、アセトンなどの有機溶媒との共沸などを挙げることができる。

【0025】本発明において、重合反応を停止させるためには、通常反応物を冷却すればよいが、重合体の末端に存在する可能性のあるフェノキサイド末端を安定化させるために、脂肪族ハロゲン化物、芳香族ハロゲン化物などを添加反応させることも必要に応じ実施される。このハロゲン化合物の具体的な例としては、メチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、4-クロロジフェニルスルホン、4-フルオロジフェニルスルホン、4-クロロベンゾフェノン、4-フルオロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、p-クロロニトロベンゼンなどが挙げられる。

【0026】重合反応終了後の重合体の分離精製においては、公知の方法を適用できる。重合溶液を重合溶媒と相溶するポリマーの非溶媒と混合することでポリマーを単離することができる。その際に、重合溶液に含まれる無機塩などの不溶物を濾過などで予め取り除いておいてもよい。室温で固体の溶媒を用いて重合した場合は、重合体、塩、重合溶媒の混合物を細かく粉碎した後に、重合体の非溶媒で、塩、重合溶媒を抽出除去することにより目的とする重合体を得ることができる。重合体の非溶媒として通常用いられるものの代表例は、メタノール、アセトン、水、イソプロパノール、メチルエチルケトン、エタノールなどを挙げることができるが、これらは単独でも、2種以上の混合物として使用してもよい。

【0027】これらのイオン伝導性芳香族ポリエーテルの分子量は特に限定されるものではないが、濃度が0.5g/dlのNMP溶液での対数粘度が0.1～2.0であることが好ましい。低すぎると、良好な成形物を得ることが困難になる。高すぎると溶液の粘度が高くなりすぎて取り扱いが困難になる。また、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることで、高分子電解質膜として安定した性能を示す特徴を持つ。

【0028】本発明のイオン伝導性芳香族ポリエーテルは、重合溶液又は単離したポリマーから押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の方法で繊維やフィルムに加工、成形することができる。中でもN,N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液から成形することが好まし

い。N,N-ジメチルアセトアミド以外にも溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

【0029】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しイオン伝導性芳香族ポリエーテルの成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。溶解性挙動が類似するポリエーテル系ポリマーと組み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

【0030】本発明のイオン伝導性芳香族ポリエーテルを主成分とする膜を成形する好ましい方法は、溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去してイオン伝導性芳香族ポリエーテルの膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やポリテトラフルオロエチレン板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～1000μmであることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは100～500μmである。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適

当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することができる。本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200 μm以下であることが好ましく、50 μm以下であることがさらに好ましく、30 μm以下であることが最も好ましい。

【0031】本発明のイオン伝導性芳香族ポリエーテルはイオン伝導性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂として利用することもできる。

【0032】本発明のイオン伝導性芳香族ポリエーテルの耐熱性はガラス転移温度(T_g)で評価される。本発明のイオン伝導性芳香族ポリエーテルは、測定の方法は後に述べるがDSC測定におけるT_gが200℃以上である耐熱性であることを特徴としているが、好ましくはT_gが210℃以上である。さらに好ましくはT_gが220℃以上である。仮に、これまで述べてきたような酸性基を含む芳香族ポリエーテル構造に含まれるものであっても、DSC測定におけるT_gが200℃未満しか示さないものでは、高温時における耐久安定性が本発明のポリマーに比べて劣るので本発明の目的を達成することはできない。

【0033】また、本発明による膜は、機械的特性に優れている。膜厚の薄い状態でも膜の取り扱いで破断などの心配がないものである。

【0034】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。DSC測定：DSC測定は島津製作所製DSC-50を用い、試料約10mgについてアルゴン雰囲気下で測定した。昇温は、10℃/分で450℃まで測定した。脱水による吸熱を除き、さらに高温で観測される吸熱側へのDSC曲線のシフトにおける中点の温度をガラス転移温度(T_g)と定義する。ポリマー対数粘度：溶媒としてNMPを用いてウペローデ粘度計を用いて測定した。0.5g/dlのNMP溶液について30℃での落下秒数を測定した。対数粘度は以下の式で求めた。

対数粘度(d_l/g)=[ln{サンプル溶液の落下秒数(秒)/溶媒の落下秒数(秒)}]/0.5

ポリマー吸水性：ポリマー1gを3mlのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し、50 μmの厚みでガラス板上に流延し、100℃で15時間減圧乾燥して溶媒を除去した。得られた膜の約50mgを精秤し、室温の蒸留水に1日間浸漬した。膜を取り出し表面の水を濾紙で拭き取ってから重量を測定した。その後、膜を100℃で

15時間減圧乾燥した後の重量を測定した。吸水率を以下の式で求めた。

吸水率(%)=吸水重量(mg)/乾燥重量(mg)×100

【0035】合成例1

4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン(略号：DCDPS) 57.43g(0.2mol)に発煙硫酸(30%) 55.6ml(SO₃:0.4mol)を加え、110℃で6時間反応した。氷水900mlに注ぎ、溶液約1Lに塩化ナトリウム250gを加えて塩析後、ガラスフィルターで濾別した。水酸化ナトリウム水溶液で中和再溶解し、溶液約750mlに塩化ナトリウム150gを加えて塩析した。ガラスフィルターで濾別後、90℃で終夜熱風乾燥した。メタノール/水=9/1(重量比)から再結晶し、3, 3'-ジスルホン酸-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホジナトリウム塩(略号：S-DCDPS) 59.19gを得た。

【0036】実施例1

合成例1で得たS-DCDPS 2.456g(5mmol)、DCDPS 1.436g(5mmol)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 2.783g(10mmol)、炭酸カリウム 1.589g(11.5mmol)、NMP 12.50g、トルエン 8.00gを仕込み、155℃30分でトルエンを留出後、190℃で還流して8時間重合した。重合終了後放冷し、水300mlに注ぎ、析出物をガラスフィルターで濾別した。濾物を1mol/l塩酸水溶液150mlで洗浄1時間後、イオン交換水で濾液が中性になるまで洗浄を繰り返した後、80℃で終夜熱風乾燥した。ポリマーの対数粘度は、0.23dl/gを示した。得られたポリマーのDSC測定を行うとT_gは230℃であった。このポリマーのイオン交換当量を測定したところ1.43mmol/gであった。吸水性は31%だった。

【0037】実施例2

実施例1において、2価フェノール成分として3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 3.063g(10mmol)を仕込む以外は、実施例1と同様にして重合および各種測定を行った。ポリマーの極限粘度は0.26dl/g、T_gは270℃、イオン交換当量は1.41mmol/gであった。吸水性は28%だった。

【0038】実施例3

S-DCDPS 2.456g(5mmol)、3, 3', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホン 1.781g(5mmol)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル 1.862g(10mmol)、炭酸カリウム 1.589g(11.5mmol)、NMP 11.53g、トルエン 8.00gを仕込み、155℃30分でトルエンを留出後、190℃で還流して8時間重合した。

重合終了後放冷し、水300mlに注ぎ、析出物をガラスフィルターで濾別した。濾物を1mol/l塩酸水溶液170mlで洗浄1時間後、イオン交換水で濾液が中性になるまで洗浄を繰り返した後、80℃で終夜熱風乾燥した。ポリマーの対数粘度は、0.25dl/g、Tgは240℃、イオン交換当量は1.59mmol/gであった。吸水性は32%だった。

【0039】実施例4

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに4, 4'-ジヒドロキシビフェニル0.931g (5mmol)と4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル1.212g (5mmol)を仕込む以外は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.42dl/g、Tgは250℃、イオン交換当量は1.63mmol/gであった。吸水性は37%だった。

【0040】実施例5

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1.676g (9mmol)と4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル0.242g (1mmol)を仕込む以外は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.66dl/g、Tgは220℃、イオン交換当量は1.77mmol/gであった。吸水性は43%だった。

【0041】実施例6

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン3.785g (10mmol)を仕込む以外は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.27dl/g、Tgは270℃、イオン交換当量は1.03mmol/gであった。吸水性は24%だった。

【0042】実施例7

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン1.752g (5mmol)と9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン1.892g (5mmol)を仕込む以外は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.33dl/g、Tgは260℃、イオン交換当量は1.48mmol/gであった。吸水性は33%だった。

【0043】実施例8

3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン3.154g (9mmol)と9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン0.378g (1mmol)を仕込む以外は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの

対数粘度は0.42dl/g、Tgは210℃、イオン交換当量は1.26mmol/gであった。吸水性は25%だった。

【0044】実施例9

S-DCDPS 1.965g (4mmol)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン3, 3', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホン0.574g (2mmol)、3, 3', 4, 4'-テトラクロロジフェニルスルホン1.424g (4mmol)、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン3.504g (10mmol)、炭酸カリウム1.589g (11.5mmol)、NMP 11.53g、トルエン8.00gを仕込んだ他は実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.31dl/g、Tgは230℃、イオン交換当量は1.01mmol/gであった。吸水性は19%だった。

【0045】実施例10

9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの代わりに4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1.862g (10mmol)を仕込んだ他は実施例9と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.26dl/g、Tgは240℃、イオン交換当量は1.34mmol/gであった。吸水性は31%だった。

【0046】比較例1

実施例1において、2価フェノール成分として4, 4'-ジヒドロキシビフェニル1.862g (10mmol)を仕込む以外は、実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.40dl/g、Tgは200℃、イオン交換当量は1.50mmol/gであった。吸水性は71%だった。

【0047】比較例2

2価フェノール成分として3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン2.872g (10mmol)を仕込む以外は、実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.35dl/g、Tgは190℃、イオン交換当量は1.52mmol/gであった。吸水性は83%だった。

【0048】比較例3

2価フェノール成分として3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりに9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン3.504g (10mmol)を仕込む以外は、実施例1と同様にして重合を行なった。ポリマーの対数粘度は0.41dl/g、Tgは200℃、イオン交換当量は1.64mmol/gであった。吸水性は79%だった。

【0049】

【発明の効果】本発明のポリマーにより、吸水しにくく、イオン伝導性、耐熱性にも優れ、薄膜に成形加工しやすく燃料電池などの高分子電解質としても際立った耐

久性を示す材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 濱本、史朗
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
(72) 発明者 中尾 淳子
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高瀬 敏
滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内
Fターム(参考) 4F071 AA51 AA88 AF10 AF36 AF37
AF42 AH15
4J005 AA24 BB01 BB02